

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО МЕТОДА С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОДУКТАХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ОЭМК

В.Н.Савкина, И.М.Долганюк, Н.Н.Пейхвассер, Н.М.Ивлева, Н.Н.Сапрыкина, Л.П.Проскурина
 ОАО "Оскольский электрометаллургический комбинат"
 309515, ОЭМК-15, Старый Оскол Белгородской области
 e-mail: stdsi83@belgtts.ru

Разработана методика определения массовых долей ртути, кадмия и кобальта атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой в диапазоне от 0.0005 до 0.010 % в материалах металлургического производства. Погрешность анализа не превышает 20 % (отн.).

Изучен характер влияния железа на сигналы определяемых элементов. С целью устранения матричного эффекта градуировку спектрометра по концентрациям проводили по растворам сравнения, имитирующим химический состав стали. Такой подход позволяет нивелировать помехи, вызванные фоновым излучением от железной матрицы.

Достоинствами разработанной методики являются простота пробоподготовки (прямое растворение пробы в смеси кислот $\text{HCl}+\text{HNO}_3$) и возможность последовательного определения массовых долей ртути, кобальта и кадмия из одной навески анализируемой пробы.

Савкина Валентина Никитична - начальник химической лаборатории технического управления ОЭМК.

Автор 10 печатных работ.

Долганюк Иван Михайлович - начальник спектральной группы химической лаборатории технического управления ОЭМК

Область научных интересов: физика плазмы

Автор 9 печатных работ.

Пейхвассер Нина Николаевна - заместитель начальника химической лаборатории технического управления ОЭМК

Область научных интересов: аналитическая химия

Автор 8 печатных работ.

Ивлева Наталья Митрофановна - начальник контрольно-методической группы химической лаборатории технического управления ОЭМК.

Сапрыкина Наталья Николаевна - инженер спектральной группы химической лаборатории технического управления ОЭМК.

Проскурина Лариса Петровна - инженер контрольно-методической группы химической лаборатории технического управления ОЭМК.

Атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) успешно применяется на ОЭМК с 1984 года. Ряд обстоятельств делает целесообразным использование данного метода для решения широкого круга аналитических задач: контроля примесных элементов (ПЭ) в готовой металлопродукции ОЭМК, аттестации стандартных образцов (СО) в межлабораторном круговом эксперименте, а также для анализа проб нестандартных по химическому составу, форме и количеству материала. К ним, в первую очередь, следует отнести:

- использование прямого способа растворения проб без отделения мешающих элементов;
- простоту моделирования растворов сравнения для градуировки спектрометра по концентрациям при отсутствии ГСО;
- отсутствие стандартизованных методов определения ПЭ в металлизированных окатышах, углеродистых и низколегированных сталях;
- высокую точность анализа;
- низкие пределы обнаружения.

Целью настоящей работы является разработка методики определения массовых долей ПЭ (ртути, кадмия и кобальта) в диапазоне содержания от 0.0005 до 0.01% в продуктах металлургического производства. Ранее нами были разработаны методики (с оформлением нормативной

документации и проведением метрологической экспертизы в ЗАО „Институт стандартных образцов” г. Екатеринбург) определения цинка (от 0,0005 до 0,1%), олова (от 0,001 до 0,01 %), сурьмы (от 0,0005 до 0,01%), мышьяка (от 0,0005 до 0,01%), свинца (от 0,0001 до 0,01%), теллура (от 0,0005 до 0,01%) ИСП методом [1-2].

Продолжение работы в данном направлении вызвано тем, что в последние годы на ОЭМК появились заказы на металл с ограничением по содержанию ПЭ. Ограничения связаны как с изменением требований “Директивы ЕС 2000/53” на санитарные нормы по содержанию ртути, кадмия, кобальта и других элементов, так и с повышением качества металла [3].

Работу проводили на сканирующем атомно-эмиссионном спектрометре „Spectroflame Modula S” фирмы „Spectro” (Германия) при следующих рабочих параметрах:

- расход распыляющего газа (аргон), дм ³ /мин	0.5
- расход раствора, дм ³ /мин	0.003
- расход плазмообразующего газа, дм ³ /мин	14
- расход вспомогательного газа, дм ³ /мин	0.5
- высота горелки от верхнего витка индукционной катушки, мм	15
- мощность генератора, Вт	1200
- напряжение на ФЭУ, кВ	1.0
- время интегрирования, с	0.2

Высокочастотный индукционный разряд создается при атмосферном давлении аргона в горелке Фассела [4]. Предварительная ионизация газа осуществляется высоковольтным пробоем в аргоне катушкой Тесла. Передача энергии ионизованному газу осуществляется высокочастотным генератором через индукционную катушку, расположенную в блоке плазменной горелки. Катушка трехвитковая, медная, водоохлаждаемая. Частота генератора 27.12 МГц, максимальная мощность 2.5 кВт.

Для генерации аэрозоля используется распылительная камера с распылителем типа „Cross Flow”. Подача раствора в камеру принудительная, осуществляется перистальтическим насосом, который обеспечивает равномерный расход раствора. Эффективность распылительной системы (КПД) – 2 %. Распыляющий газ – аргон, расход до 1 дм³/мин, расход раствора – до 0.003 дм³/мин. Расход плазмообразующего газа – до 20 дм³/мин, вспомогательного – до 0,5 дм³/мин. Величина потоков газа регулируется автоматически контроллером. Рабочее давление газа в аргонопроводе до 0.8 МПа.

Пространственное разделение спектра по длинам волн осуществляется с помощью дифракционных решеток, установленных в двух монохроматорах – азотогазоуполненном и воздушном. Характеристики монохроматоров представлены в табл. 1.

Таблица 1
Оптические характеристики монохроматоров

Монохроматор	Спектральный диапазон, нм	Дифракционная решетка, штр./мм	Количество щелей	
			входных	выходных
Азотогазоуполненный	160-460	3600	4	6
Воздушный	240-790	2400	4	5

Особенностью монохроматоров является то, что подвижной частью в них служит не дифракционная решетка, а платформа с набором выходных щелей. Комбинация входных и выходных щелей позволяет произвести разбивку всего спектра от 160 нм до 790 нм на спектральные участки с интервалом 12 нм.

Учитывая сложную структуру спектров материалов черной металлургии (в особенности железа), ключевым моментом при разработке МВИ массовых долей ПЭ, является выбор аналитической линии. Выбранная линия должна быть свободной от прямого или частичного перекрытия со стороны линий матричных элементов и при

этом обладать достаточной чувствительностью. Как показал многолетний опыт использования ИСП метода в условиях ОЭМК, применение сканирующего спектрометра в ряде случаев позволяет решать подобные задачи без отделения от сопутствующих элементов.

На первом этапе экспериментальным путем были исследованы спектры железа вблизи наиболее ярких линий ртути, кадмия и кобальта, возбуждаемых в ИСП [5,6]. В ходе исследований было обнаружено, что линии Hg 194.145, Co 231.146 и Cd 228.802 нм свободны от наложения линий железа. На рис. 1-3 представлены спектры, полученные при последовательном введении в плазму:

- дистиллированной воды;
- водного раствора определяемого элемента с содержанием 1 мкг/см³;
- раствора, содержащего 1 мкг/см³ определяемого и 10 мг/см³ железа;
- раствора карбонильного железа с содержанием 10 мг/см³.

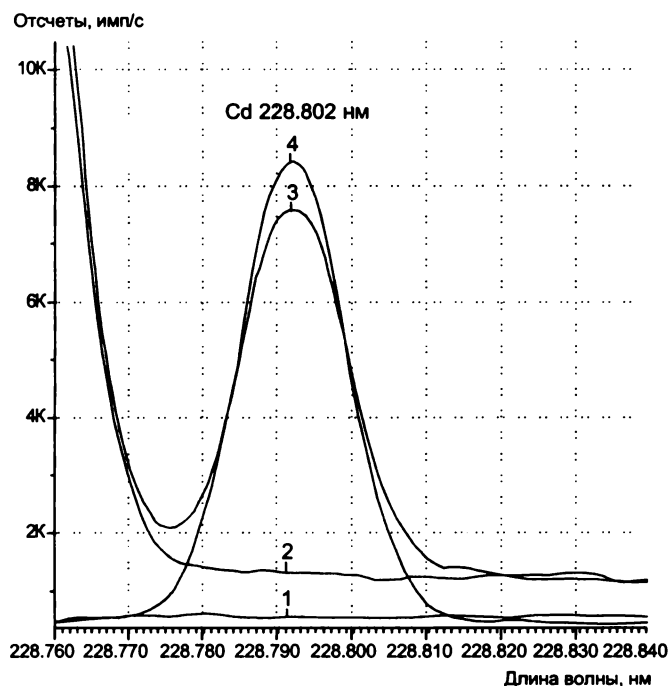


Рис.1. Экспериментальный профиль спектральной линии Cd 228,802 нм.

1 - дистиллированная вода; 2 - раствор карбонильного железа с концентрацией 10 мг/см³; 3 - водный раствор, содержащий 1 мкг/см³ Cd; 4 - раствор, содержащий 10 мг/см³ Fe и 1 мкг/см³ Cd

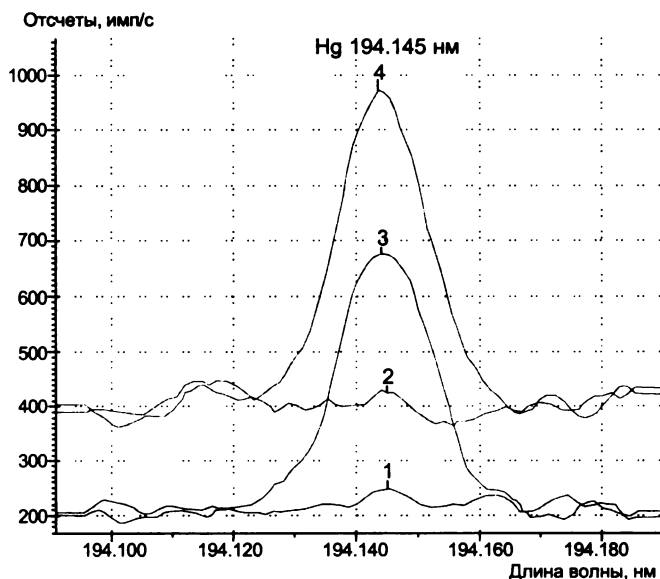


Рис.2. Экспериментальный профиль спектральной линии Hg 194,145 нм.

1 - дистиллированная вода; 2 - раствор карбонильного железа с концентрацией 10 мг/см³; 3 - водный раствор, содержащий 1 мкг/см³ Hg; 4 - раствор, содержащий 10 мг/см³ Fe и 1 мкг/см³ Hg

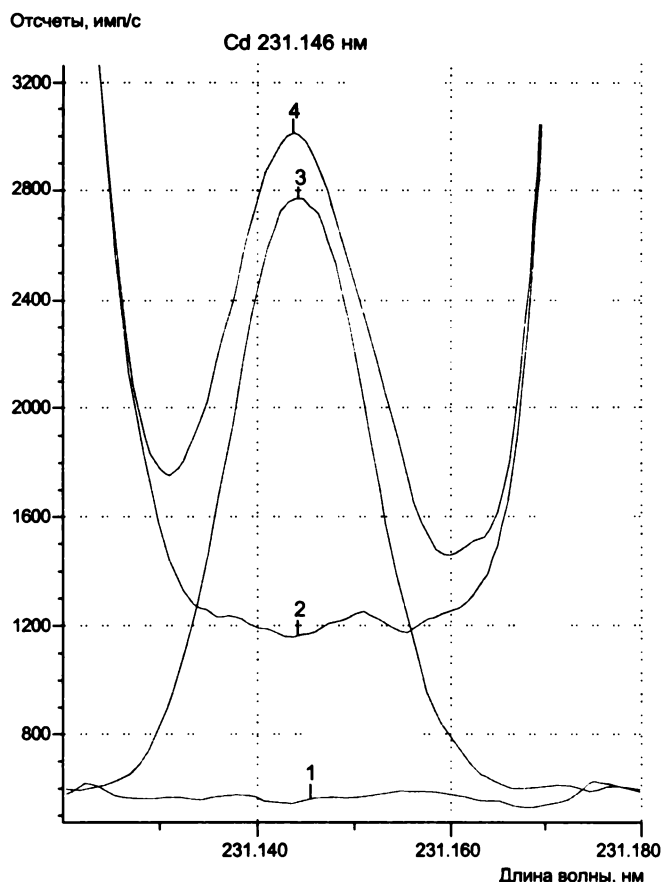


Рис.3. Экспериментальный профиль спектральной линии Co 231,146 нм.

1 - дистиллированная вода; 2 - раствор карбонильного железа с концентрацией 10 мг/см³; 3 - водный раствор, содержащий 1 мкг/см³ Co; 4 - раствор, содержащий 10 мг/см³ Fe и 1 мкг/см³ Co

Анализ полученных спектров показал, что несмотря на отсутствие прямых помех со стороны линий железа на аналитические линии ртути, кадмия и кобальта, заметное влияние оказывает фоновое излучение.

Для изучения характера влияния фонового излучения железа на сигналы определяемых элементов и его количественной оценки были приготовлены две серии растворов:

серия I – водные растворы, содержащие 0.05, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80 и 1.0 мкг/см³ ртути, кобальта и кадмия;

серия II – растворы, содержащие те же концентрации элементов, но в присутствии 10 мг/см³ железа, что в пересчете на твердую навеску 1г соответствует содержаниям 0.0005, 0.0010, 0.0020, 0.0040, 0.0060, 0.0080 и 0.010 %.

Степень влияния железа можно оценить с помощью параметра L, характеризующего относительное изменение сигнала элемента в присутствии железа (I) и без него (I₀):

$$L = (I - I_0) / I_0 \quad (2)$$

На рис.4 представлены зависимости параметра L от величины определяемого содержания ртути, кадмия и кобальта. С уменьшением содержания определяемого элемента от 0,010 до 0,0005 % относительное изменение сигналов увеличивается для ртути от 36 до 108 %, кобальта от 20 до 102 % и кадмия от 8 до 96 %.

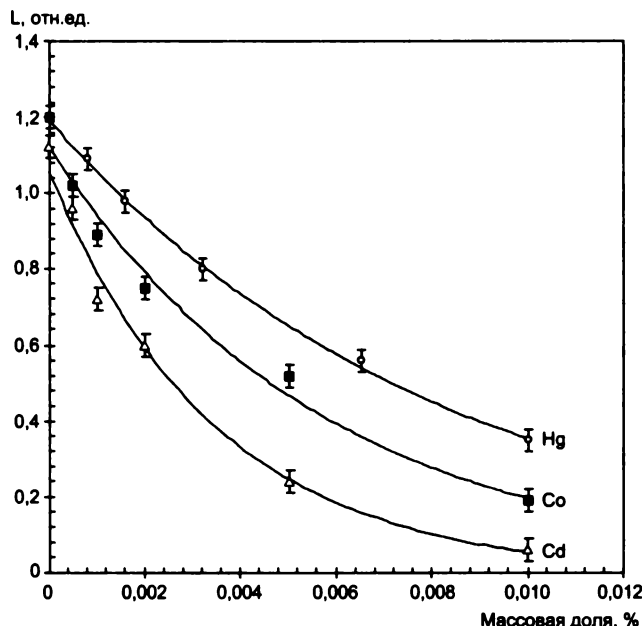


Рис.4. Зависимость степени влияния железа от содержания определяемых элементов в стали

Таким образом, проведенные исследования указывают на заметные влияния фонового излучения железа на интенсивности определяемых элементов, особенно в области низких содержа-

ний. С целью устранения этих влияний в рамках настоящей работы предлагается способ уравнивания по химическому составу градуировочных растворов с растворами анализируемых проб стали. Градуировку спектрометра проводили по растворам серии II в присутствии 10 мг/см³ железа. Стандартные растворы ртути, кобальта и кадмия готовились в соответствии с [7,8,9].

Ход анализа. Навеску стали массой 1,0 г помещают в стакан вместимостью 200 см³, приливают 30 см³ соляной и 10 см³ азотной кислот, растворяют при умеренном нагревании. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Правильность методики оценивали по воспроизведению аттестованных в ГСО или введенных в модельные растворы (МР) массовых долей ртути, кадмия и кобальта X_0 с помощью t -критерия Стьюдента. Химический состав приготовленных МР соответствовал составу сталей ОЭМК. Было выполнено по 10 измерений массовых долей определяемых элементов в растворах ГСО и МР. Средние значения измеренных содержаний $\langle X \rangle$, относительные среднеквадратичные отклонения S_r и экспериментально полученные значения коэффициентов Стьюдента $t_{\text{эксп.}}$ представлены в табл.2. Из полученных данных следует, что $t_{\text{эксп.}}$ не превышает теоретического значения, равного 2,26 для доверительной вероятности $P = 0,95$ и $n = 10$.

Таблица 2

Результаты воспроизведения массовых долей ртути, кадмия, кобальта в ГСО (МР) стали и экспериментальные значения коэффициента Стьюдента ($n = 10$, $P = 0,95$)

ГСО	Ртуть 194.145 нм				Кобальт 231.146 нм				Кадмий 228.802 нм			
	X_0 , %	$\langle X \rangle$, %	S_r , %	$t_{\text{эксп.}}$	X_0 , %	$\langle X \rangle$, %	S_r , %	$t_{\text{эксп.}}$	X_0 , %	$\langle X \rangle$, %	S_r , %	$t_{\text{эксп.}}$
С16					0,0007	0,0006	20	2,26				
МР1	0,0005	0,00044	18	2,11	0,0010	0,0011	15	2,11	0,0005	0,00055	16	1,98
МР2	0,0025	0,00230	13	1,94					0,0025	0,00270	13	1,94
С1					0,0033	0,0036	14	2,05				
МР3	0,0050	0,00530	10	1,90					0,0050	0,00470	10	1,90
МР4	0,0100	0,01040	7	1,81					0,0100	0,00990	5	0,63
С9в					0,0100	0,0103	6	1,58				

Таким образом, предлагаемая методика характеризуется вполне удовлетворительной точностью при определении ПЭ в стали, простотой ис-

полнения и может быть использована в заводских условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. НДП МХ 18-99 Методика количественного химического анализа. Сталь. Определение массовой доли свинца, олова, сурьмы и мышьяка. Атомно-эмисси-

онный метод с индуктивно-связанной плазмой. Изд-во стандартов, 1999.12 с.

2. НДП МХ-400-2001 Методика количественного хими-

ческого анализа. Сталь. Определение массовой доли теллура. Атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой. Изд-во стандартов, 2001. 10 с.

3. Требования директивы ЕС 2000.53. Решение Европейского союза для автомобильных заводов. 2000.

4. Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой // Итоги науки и техники. Аналитическая химия. 1990. Т.2, С.73

5. Таблицы спектральных линий / Сост. Зайдель Л.Н., Прокопьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я. 2-е изд. М.: Наука, 1977. 401, 424, 519 с.

6. Prominent Lines of the Elements Emitted by the Inductively Coupled Plasma. Labtest plasmasource instruction manual, 1983, 22 p.

7. Коростылев П.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. М.: Металлургия, 1977. С.354-355.

8. ГОСТ 12362 Стали легированные и высоколегированные. Методы определения микропримесей сурьмы, кадмия, свинца, олова, цинка. Изд-во стандартов, 1987. 34 с.

9. ГОСТ 12353 Стали легированные и высоколегированные. Методы определения кобальта. Изд-во стандартов, 1987. 67 с.

* * * * *

ATOMIC – EMISSION WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA METHOD APPLIED FOR THE ELEMENT IMPURITIES CONTROL IN OEMK STEEL PRODUCT

V.N.Savkina, I.M.Dolganyuk, N.N.Peikhvasser, N.M.Ivleva, N.N.Saprikina, L.P.Proskurina.

The way of determination of fraction of total mass of mercury, cadmium, and cobalt in the range of 0.0005 – 0.010 % in iron and steel product is developed by the atomic-emission with inductively coupled plasma method. The accuracy of the analysis does not exceed 20 % (relative).

It was investigated the level of ferrum effect on definite elements. To avoid matrix effect the calibration of spectrometer was made according to the concentration for comparative solutions imitating chemical composition of steel.

The advantages of the developed method are is simplicity of sampling (direct dissolution of sample in the mixture of HNO_3 + HCl acids) and the availability of successive analysis of content of mercury, cadmium, and cobalt for the unit weight of a sample.